

TRAITE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT
D'UN CHANGEMENT(règle 92bis.1 et
instruction administrative 422 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

DANG, Doris
ATOFINA
DCRD/DPI
Cours Michelet
La Défense 10
F-92091 Paris la Défense Cedex
FRANCE

| | |
|---|---|
| Date d'expédition (jour/mois/année) 09 août 2000 (09.08.00) | |
| Référence du dossier du déposant ou du mandataire AM 1507-DD | NOTIFICATION IMPORTANTE |
| Demande internationale no PCT/FR00/01416 | Date du dépôt international (jour/mois/année) 25 mai 2000 (25.05.00) |

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:

☒ le déposant ☐ l'inventeur ☐ le mandataire ☐ le représentant commun

Nom et adresse

ELF ATOCHEM, S.A.
4/8, cours Michelet
F-92800 Puteaux
FRANCE

Nationalité (nom de l'Etat)

FR

Domicile (nom de l'Etat)

FR

no de téléphone

no de télécopieur

no de téléimprimeur

2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:

☐ la personne ☒ le nom ☐ l'adresse ☐ la nationalité ☐ le domicile

Nom et adresse

ATOFINA
4/8, cours Michelet
F-92800 Puteaux
FRANCE

Nationalité (nom de l'Etat)

FR

Domicile (nom de l'Etat)

FR

no de téléphone

no de télécopieur

no de téléimprimeur

3. Observations complémentaires, le cas échéant:

Veuillez noter que l'adresse du mandataire a été modifiée en conséquence.

4. Une copie de cette notification a été envoyée:

☒ à l'office récepteur ☐ aux offices désignés concernés
☒ à l'administration chargée de la recherche internationale ☐ aux offices élus concernés
☐ à l'administration chargée de l'examen préliminaire international ☐ autre destinataire:
Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé:

Jocelyne Rey-Millet

no de téléphone (41-22) 338.83.38

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

| | | |
|--|---|---|
| Applicant's or agent's file reference AM 1507-DD | FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416) | |
| International application No. PCT/FR00/01416 | International filing date (day/month/year) 25 May 2000 (25.05.00) | Priority date (day/month/year) 16 July 1999 (16.07.99) |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 19/18 | | |
| Applicant ATOFINA | | |

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

| | |
|---|---|
| Date of submission of the demand 30 August 2000 (30.08.00) | Date of completion of this report 19 October 2001 (19.10.2001) |
| Name and mailing address of the IPEA/EP | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR00/01416

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-13, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-16, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the drawings, sheets/fig 1/3-3/3, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 00/01416

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

| | | | |
|-------------------------------|--------|------|-----|
| Novelty (N) | Claims | 1-16 | YES |
| | Claims | | NO |
| Inventive step (IS) | Claims | | YES |
| | Claims | 1-16 | NO |
| Industrial applicability (IA) | Claims | 1-16 | YES |
| | Claims | | NO |

2. Citations and explanations

1. Reference is made to the following documents:

D1: EP-A-0 702 033

D2: US-A-4 438 074

D3: EP-A-0 633 060

2. D1-D3 disclose devices comprising stirred reactors, fluid intake and evacuation means and having a plurality of agitators. D3 describes the use of the device in gas-liquid-solid methods (D1: abstract, page 3, line 30 to page 4, line 19, page 4, lines 51-53, figures; D2, abstract, column 1, line 62 to column 2, line 41, Claims 1-6, figures; D3, abstract, column 1, lines 1-6, column 2, line 34 to column 4, line 33 and column 4, lines 35-42, column 5, lines 32-39, Claims 1-8, figures).

3. The subject matter of Claim 1 differs from the device according to D1 in that the device has gaseous reagent injection means at the bottom of the reactor. Consequently, the subject matter of Claims 1-16 is novel over the device according to D1 (PCT Article 33(2)).

This feature is merely one of the possibilities for which a person skilled in the art might opt, depending on the particular case, from a number of obvious possibilities for solving the stated problem (such as independently introducing gaseous reagents) without an inventive step being involved.

Consequently, the subject matter of Claims 1-14 does not involve an inventive step with respect to D1 (PCT Article 33(3)).

4. The subject matter of Claim 1 differs from the devices according to D2 or D3 in that the device has a plurality of outward-flow turbines. Consequently, the subject matter of Claims 1-16 is novel over the devices according to D2 and D3 (PCT Article 33(2)).

Using a plurality of agitators to improve the reaction mixture is very well known from the prior art. The applicant has not shown that using a plurality of outward-flow turbines in place of other agitator combinations has a surprising or unexpected effect.

Consequently, the subject matter of Claims 1-16 does not involve an inventive step (PCT Article 33(3)).

5. The applicant's attention is drawn to the fact that the experimental part of the application shows only that the conversion rate of a reactor having two or three agitators is higher than in a reactor with a single agitator.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 00/01416

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

Contrary to the requirement of PCT Rule 5.1(a)(ii), the relevant prior art disclosed in documents D1-D3 has not been indicated in the description, nor have these documents been cited.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 00/01416

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. The features disclosed in device Claims 10-12 serve more to explain the method of using the device than to clearly define the device in terms of technical features. The limitations intended to be defined by these features are not therefore clearly indicated in this claim, contrary to PCT Article 6.
2. Claim 13 is not supported by the description, as required by PCT Article 6, given that its scope is broader than that justified by the description (see page 3, lines 28-29).

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
en sa qualité d'office élu

| | |
|--|--|
| Date d'expédition 25 janvier 2001 (25.01.01) | |
| Demande internationale no: PCT/FR00/01416 | Référence du dossier du déposant ou du mandataire: AM 1507-DD |
| Date du dépôt international: 25 mai 2000 (25.05.00) | Date de priorité: 16 juillet 1999 (16.07.99) |
| Déposant: DEVIC, Michel | |

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

30 août 2000 (30.08.00)

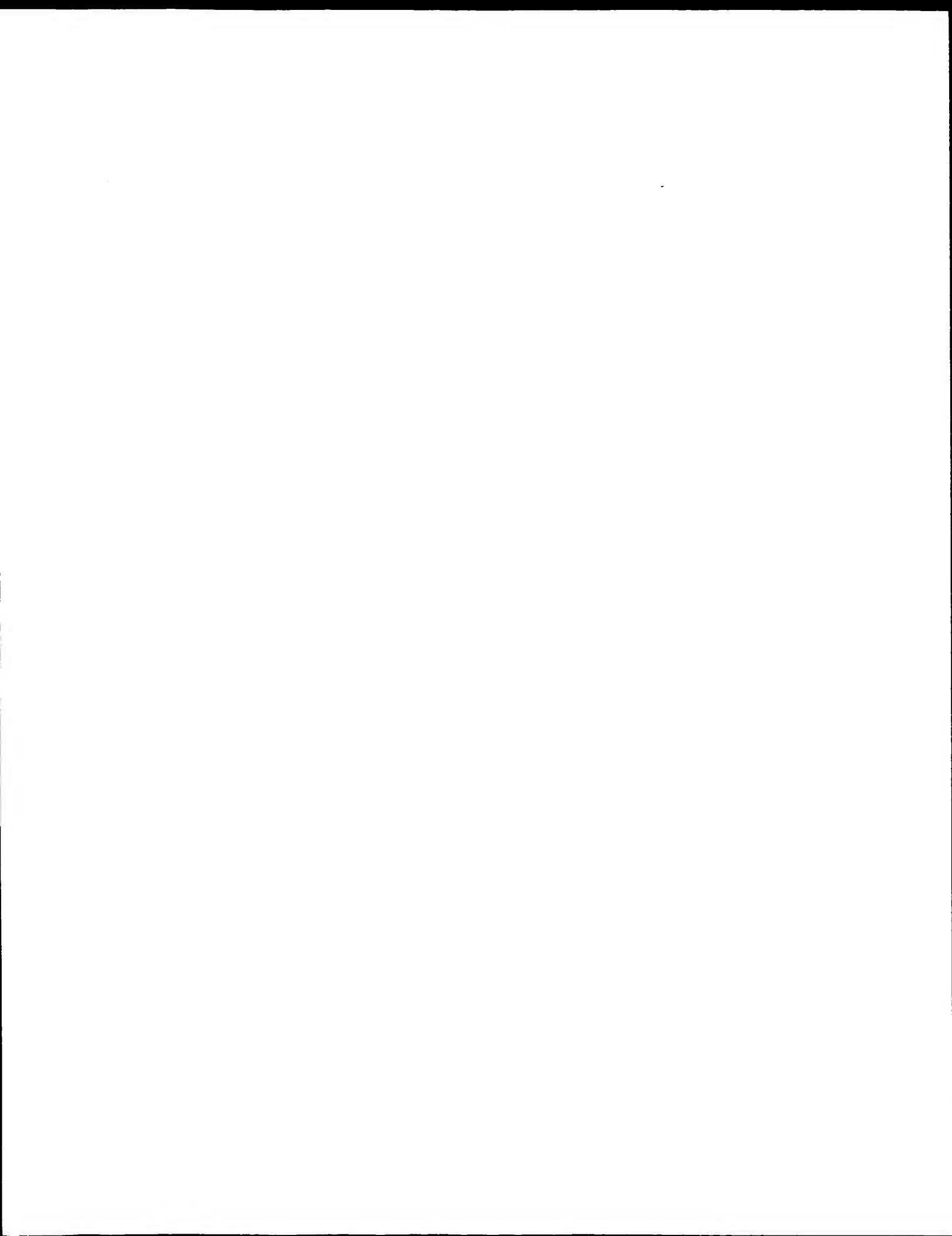
☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

| | |
|--|---|
| Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur: (41-22) 740.14.35 | Fonctionnaire autorisé: J. Zahra no de téléphone: (41-22) 338.83.38 |
|--|---|



TRAITÉ DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)


| | | |
|---|---|--|
| Référence du dossier du déposant ou du mandataire AM 1507-DD/MD | POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416) | |
| Demande internationale n° PCT/FR00/01416 | Date du dépôt international (jour/mois/année) 25/05/2000 | Date de priorité (jour/mois/année) 16/07/1999 |
| Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB B01J19/18 | | |
| Déposant ATOFINA | | |

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
 - ☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☒ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☒ Observations relatives à la demande internationale

| | |
|--|--|
| Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 30/08/2000 | Date d'achèvement du présent rapport 19.10.2001 |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465 | Fonctionnaire autorisé Nazario, L N° de téléphone +49 89 2399 8137 |



**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/01

I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les éléments de la demande internationale (les feuilles de remplacement qui ont été ren-
à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le pré
rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contienn
pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)):

Description, pages:

1-13 version initiale

Revendications, N°:

1-16 version initiale

Dessins, feuilles:

1/3-3/3 version initiale

2. En ce qui concerne la langue, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration
lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contra
donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les séquences de nucléotides ou d'acide aminés divulguées dans la demande
internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des
séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-del
de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiqu
celles du listages des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :



**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/()

- ☐ de la description, pages :
☐ des revendications, n°s :
☐ des dessins, feuilles :

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté

Oui : Revendications 1-16
Non : Revendications

Activité inventive

Oui : Revendications
Non : Revendications 1-16

Possibilité d'application industrielle

Oui : Revendications 1-16
Non : Revendications

2. Citations et explications
voir feuille séparée

VII. Irrégularités dans la demande internationale

Les irrégularités suivantes, concernant la forme ou le contenu de la demande internationale, ont été constatées :
voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :
voir feuille séparée



Concernant le point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Il est fait référence aux documents suivants:

D1: EP-A-0 702 033

D2: US-A-4 438 074

D3: EP-A-0 633 060

2. D1-D3 révèlent des dispositifs comprenant des réacteurs agités, des moyens d'admission et d'évacuation de fluides et munis de plusieurs agitateurs. D3 décrit l'utilisation du dispositif dans des procédés gaz-liquide-solide (D1: abrégé, page 3, ligne 30 - page 4, ligne 19, page 4, lignes 51-53, figures; D2: abrégé, col. 1, ligne 62 - col. 2, ligne 41, rev. 1-6, figures; D3, abrégé, col. 1, lignes 1-6, col. 2, ligne 34 - col. 4, ligne 33 et col. 4, lignes 35-42, col. 5, lignes 32-39, rev. 1-8, figures).
3. L'objet de la revendication 1 se distingue du dispositif selon D1 en ce que le dispositif est pourvu de moyens d'injection de réactifs gazeux au fond du réacteur. Par conséquent l'objet des revendications 1-16 par rapport au dispositif selon D1 est nouveau (article 33(2) PCT).

Cette caractéristique est seulement une des possibilités que la personne du métier pourrait choisir, selon le cas d'espèce, parmi plusieurs possibilités évidentes, pour résoudre le problème posé (comme introduire indépendamment des réactifs gazeux) sans qu'une activité inventive soit impliquée.

Par conséquent l'objet des revendications 1-14 par rapport à D1 n'implique pas d'activité inventive (article 33(3) PCT).

4. L'objet de la revendication 1 se distinguent des dispositif selon D2 ou D3 en ce que le dispositif est muni de plusieurs turbines centrifuges. Par conséquent l'objet des revendications 1-16 est nouveau par rapport aux dispositifs selon D2 et D3 (article 33(2) PCT).



L'utilisation de plusieurs agitateurs pour améliorer le mélange réactionnel est très bien connue de l'état de la technique. La demanderesse n'a pas montré que l'utilisation de plusieurs turbines centrifuges à la place d'autres combinaisons d'agitateurs a un effet surprenant ou inattendu.

Par conséquent l'objet des revendications 1-16 n'implique pas d'activité inventive (article 33(3) PCT).

5. L'attention de la demanderesse est attirée sur le fait que la partie expérimentale de la demande montre seulement que le taux de conversion d'un réacteur muni de deux ou trois agitateurs est plus élevé que dans un réacteur avec un seul agitateur.

Concernant le point VII

Irrégularités dans la demande internationale

1. Contrairement à ce qu'exige la règle 5.1 a) ii) PCT, la description n'indique pas l'état de la technique antérieure pertinent exposé dans les documents D1-D3 et ne cite pas ces documents.

Concernant le point VIII

Observations relatives à la demande internationale

1. Les caractéristiques énoncées dans les revendications de dispositif 10-12 servent plus à expliciter le mode d'utilisation du dispositif qu'à définir clairement le dispositif en termes de caractéristiques techniques. Les limitations que l'on entend définir par ces caractéristiques ne ressortent donc pas clairement de cette revendication, contrairement à ce qui est exigé à l'article 6 PCT.
2. La revendication 13 ne se fonde pas sur la description, comme l'exige l'article 6 PCT, étant donné que sa portée est plus vaste que celle qui est justifiée par la description (voir page 3, lignes 28-29).



PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

| | | |
|--|---|---|
| Référence du dossier du déposant ou du mandataire AM 1507-DD | POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après | |
| Demande internationale n° PCT/FR 00/ 01416 | Date du dépôt international (jour/mois/année) 25/05/2000 | (Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 16/07/1999 |
| Déposant ELF ATOCHEM S.A. | | |

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 4 feuilles.



Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.



la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :



contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.



déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.



La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.



La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le titre,

le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.



Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégé,

le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant



le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

suggérée par le déposant.



parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.



parce que cette figure caractérise mieux l'invention.

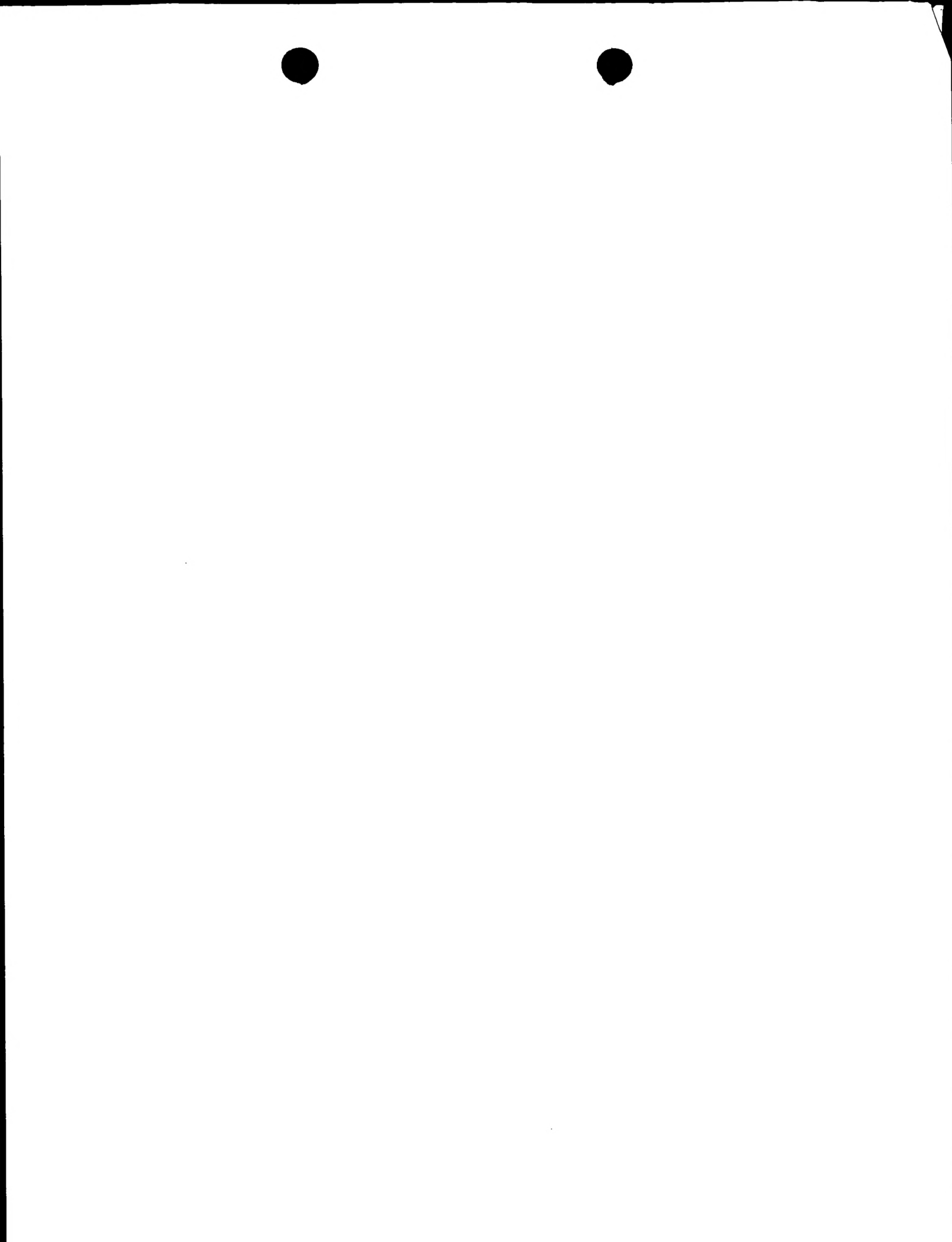
1

Aucune des figures n'est à publier.



Cadre III TEXTE DE L'ABREGE (suite du point 5 de la première feuille)

Dispositif comportant un réacteur agité vertical (v) de forme cylindrique, muni de plusieurs turbines centrifuges (a) disposées le long d'un arbre d'agitation unique vertical, et ses applications dans la mise en oeuvre de tout procédé dans lequel on fait réagir plusieurs composants gazeux en présence d'un solide mis en suspension dans une phase liquide. Le dispositif convient tout particulièrement pour la fabrication directe du peroxyde d'hydrogène.



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

FR 00/01416

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 B01J19/18 B01J8/22 B01J8/00 C01B15/029

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01J C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie ° | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| A | FR 2 334 622 A (TOKUYAMA SODA KK) 8 juillet 1977 (1977-07-08) cité dans la demande exemple 1 --- | 1 |
| A | EP 0 702 033 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 20 mars 1996 (1996-03-20) page 3, ligne 31 -page 4, ligne 19; figures --- | 1-3,6,7, 9,12 |
| A | EP 0 633 060 A (BIAZZI SA ;EKATO GMBH (DE)) 11 janvier 1995 (1995-01-11) colonne 2, ligne 34 -colonne 4, ligne 18 colonne 5, alinéa 3; figures --- -/-- | 1,5, 9-12,15, 16 |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 août 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

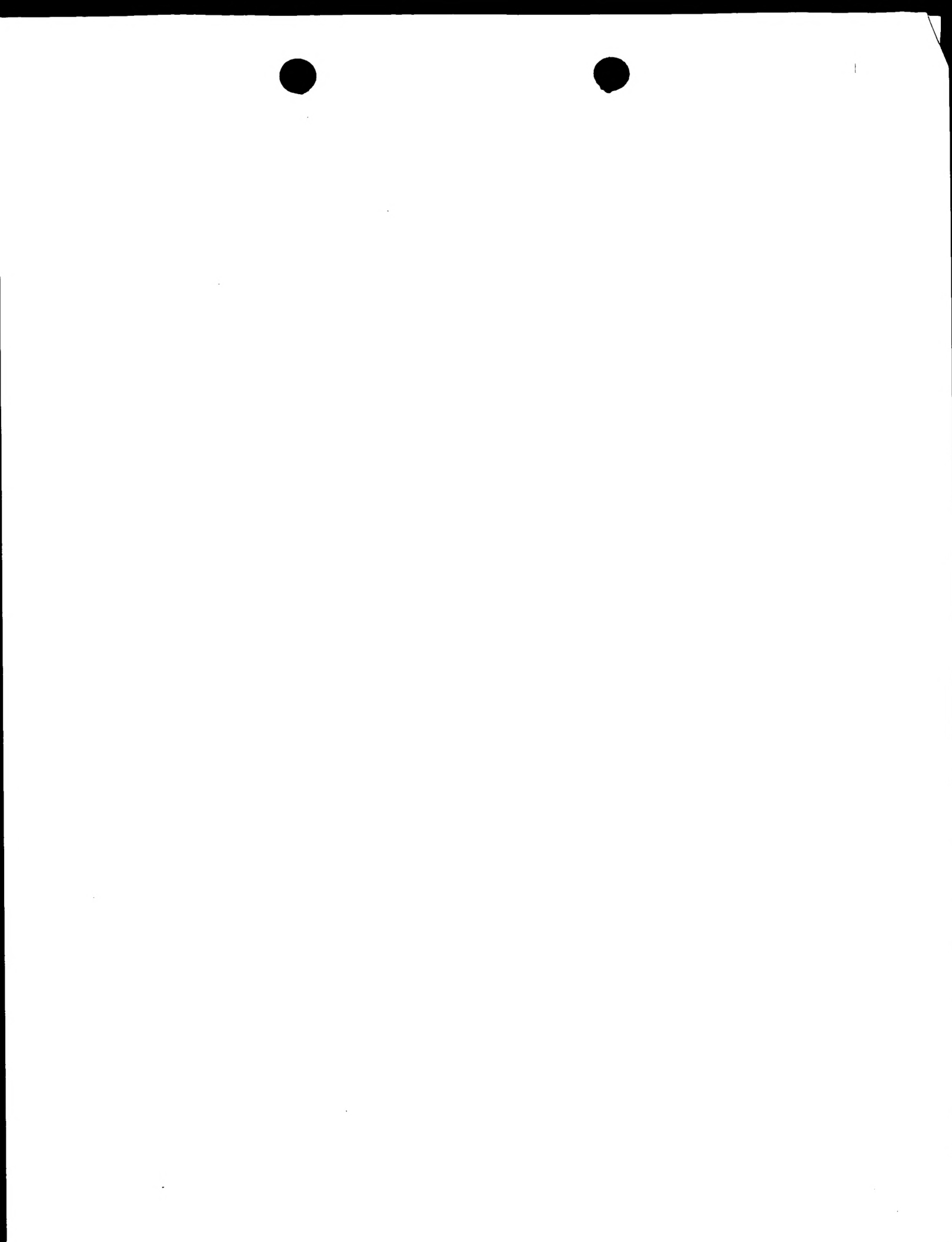
22/08/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Belleghem, W



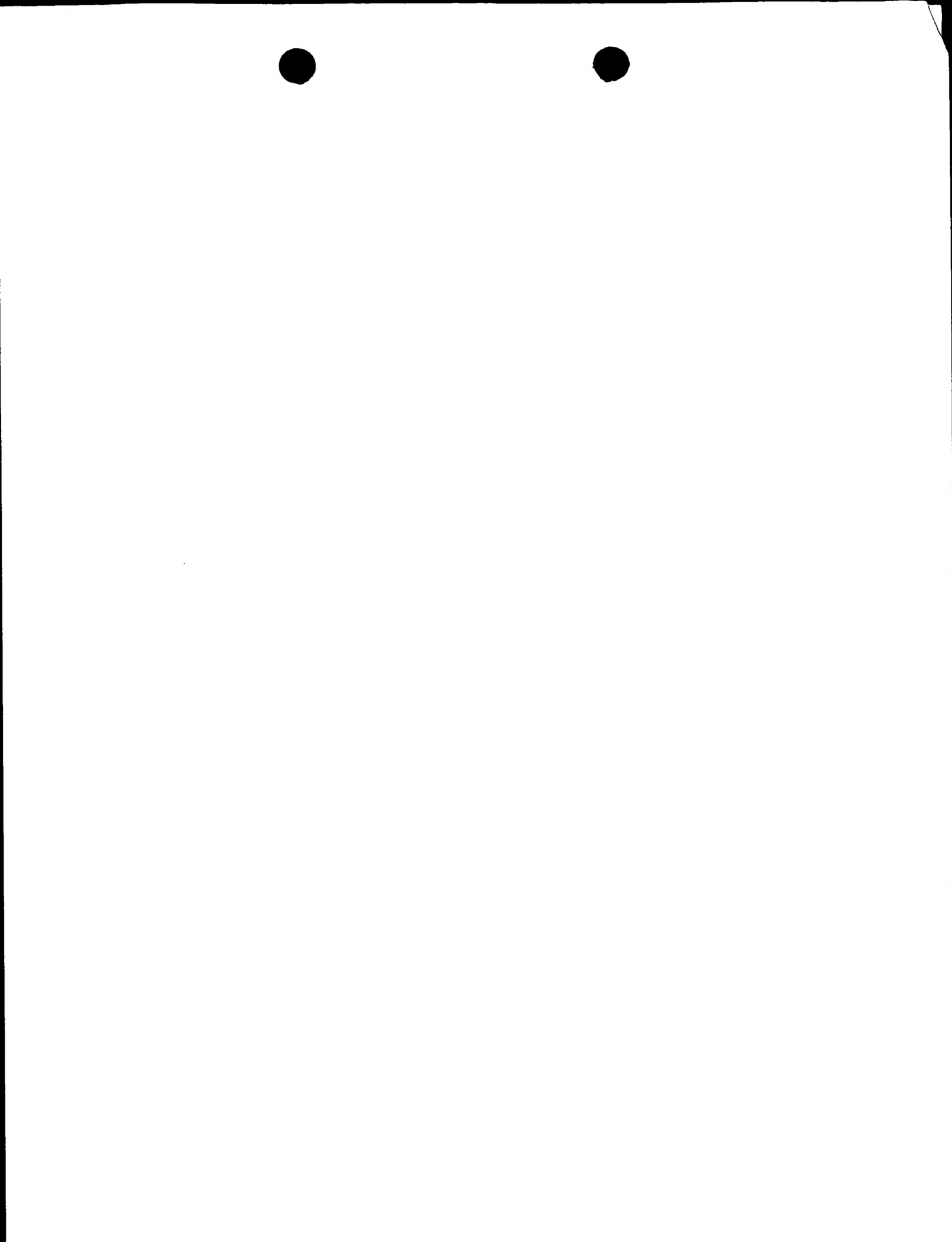
RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De... de Internationale No

FR 00/01416

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-----------|---|-------------------------------|
| A | EP 0 523 842 A (KONISHIROKU PHOTO IND) 20 janvier 1993 (1993-01-20) page 8, ligne 5; figures --- | 1, 10, 15 |
| A | US 4 438 074 A (WILT MASON S) 20 mars 1984 (1984-03-20) colonne 5; exemples 1, 2 --- | 1, 6, 15 |
| A | EP 0 622 117 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 2 novembre 1994 (1994-11-02) *abstract* figure 12 --- | 13, 14 |
| A | EP 0 475 062 A (AHLSTROEM OY) 18 mars 1992 (1992-03-18) *abstract* figure 1 ----- | 13, 14 |



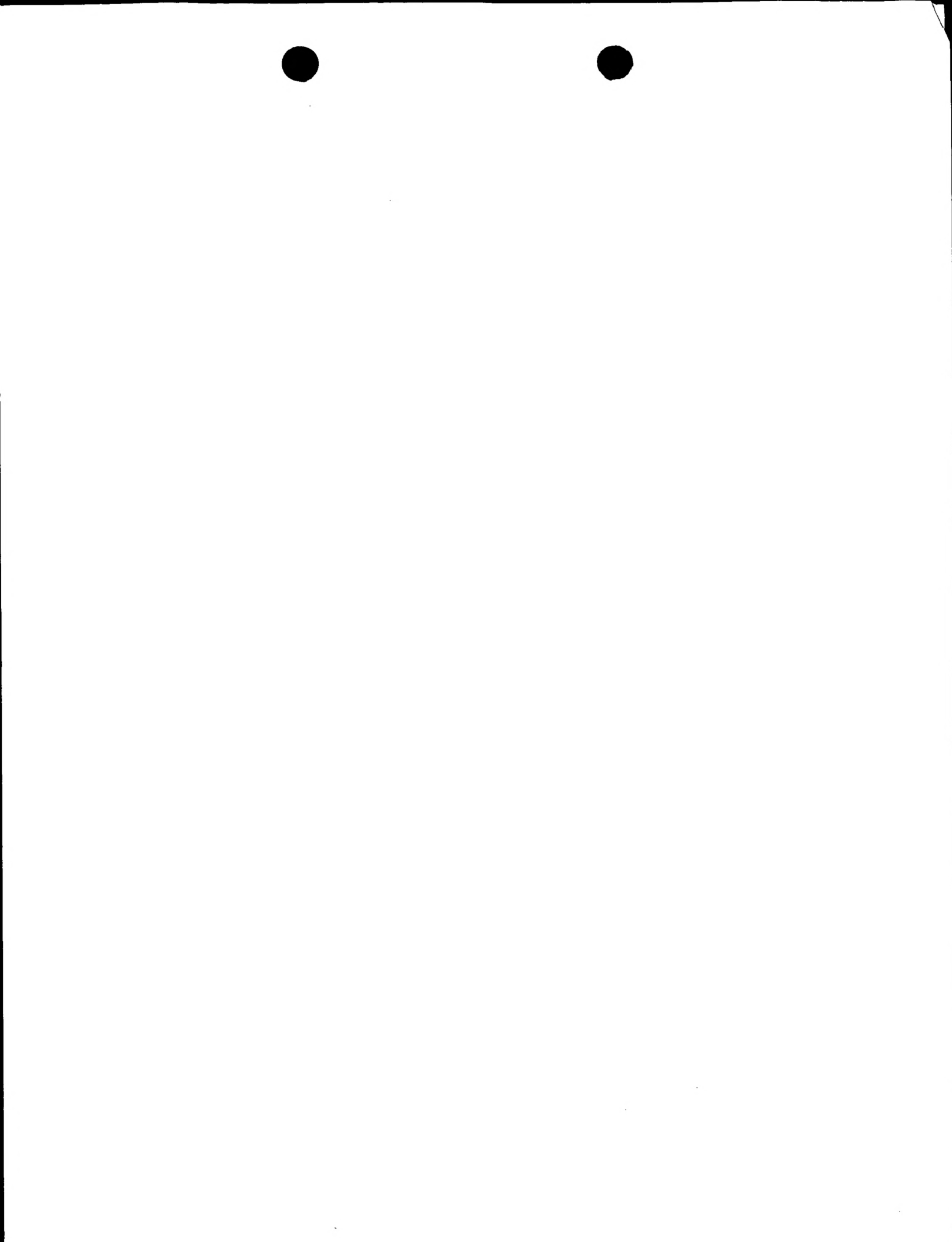
INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/01416

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| FR 2334622 | A | 08-07-1977 | JP 1026054 C | 18-12-1980 |
| | | | JP 52071000 A | 13-06-1977 |
| | | | JP 55018646 B | 20-05-1980 |
| | | | DE 2655920 A | 04-08-1977 |
| | | | GB 1546129 A | 16-05-1979 |
| | | | US 4279883 A | 21-07-1981 |
| EP 0702033 | A | 20-03-1996 | DE 69501137 D | 15-01-1998 |
| | | | DE 69501137 T | 09-04-1998 |
| | | | JP 8134107 A | 28-05-1996 |
| | | | US 5587437 A | 24-12-1996 |
| EP 0633060 | A | 11-01-1995 | CH 686117 A | 15-01-1996 |
| | | | DE 69406726 D | 18-12-1997 |
| | | | DE 69406726 T | 04-06-1998 |
| | | | JP 2849901 B | 27-01-1999 |
| | | | JP 7047262 A | 21-02-1995 |
| | | | US 5478535 A | 26-12-1995 |
| EP 0523842 | A | 20-01-1993 | JP 5002231 A | 08-01-1993 |
| | | | DE 69228092 D | 18-02-1999 |
| | | | DE 69228092 T | 24-06-1999 |
| | | | US 5334359 A | 02-08-1994 |
| US 4438074 | A | 20-03-1984 | US 4587314 A | 06-05-1986 |
| EP 0622117 | A | 02-11-1994 | JP 6306107 A | 01-11-1994 |
| | | | GB 2277523 A | 02-11-1994 |
| | | | US 5444131 A | 22-08-1995 |
| EP 0475062 | A | 18-03-1992 | US 5242472 A | 07-09-1993 |
| | | | DE 69110584 D | 27-07-1995 |
| | | | DE 69110584 T | 25-01-1996 |
| | | | DK 475062 T | 14-08-1995 |
| | | | ES 2075920 T | 16-10-1995 |
| | | | JP 2019002 C | 19-02-1996 |
| | | | JP 4250809 A | 07-09-1992 |
| | | | JP 7051212 B | 05-06-1995 |
| | | | PT 98691 A | 31-08-1993 |



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
25 janvier 2001 (25.01.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/05498 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: B01J 19/18,
8/22, 8/00, C01B 15/029

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): ATO-
FINA [FR/FR]; 4/8, cours. Michelet, F-92800 Puteaux
(FR).

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/01416

(72) Inventeur; et
(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement): DEVIC,
Michel [FR/FR]; 22, rue Georges Clémenceau, F-69110
Sainte Foy Les Lyon (FR).

(22) Date de dépôt international: 25 mai 2000 (25.05.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(74) Mandataire: DANG, Doris; ATOFINA, DCRD/DPI,
Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris la Défense
Cedex (FR).

(26) Langue de publication: français

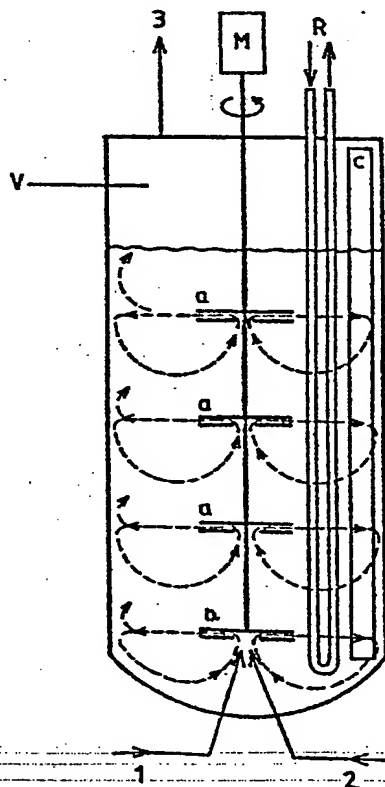
(30) Données relatives à la priorité:
99/09260 16 juillet 1999 (16.07.1999) FR

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: MULTISTAGE REACTOR, USES AND METHOD FOR MAKING HYDROGEN PEROXIDE

(54) Titre: REACTEUR MULTISTAGE, SES APPLICATIONS ET PROCÉDE DE FABRICATION DU PEROXYDE D'HYDRO-
GENE



(57) Abstract: The invention concerns a device comprising a cylindrical vertical stirred reactor (v), provided with centrifugal turbines (a) arranged along a single vertical agitating shaft, and its uses for implementing any process whereby several gas constituents are made to react in the presence of a solid suspended in a liquid phase. The device is particularly suited for directly making hydrogen peroxide.

(57) Abrégé: Dispositif comportant un réacteur agité vertical (v) de forme cylindrique, muni de plusieurs turbines centrifuges (a) disposées le long d'un arbre d'agitation unique vertical, et ses applications dans la mise en oeuvre de tout procédé dans lequel on fait réagir plusieurs composants gazeux en présence d'un solide mis en suspension dans une phase liquide. Le dispositif convient tout particulièrement pour la fabrication directe du peroxyde d'hydrogène.

WO 01/05498 A1

IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

REACTEUR MULTITETAGE, SES APPLICATIONS ET PROCEDE DE FABRICATION DU PEROXYDE D'HYDROGENE

La présente invention concerne un procédé selon lequel on fait
5 réagir plusieurs composants gazeux en présence d'un solide mis en
suspension dans une phase liquide. L'invention concerne également un
dispositif pour la mise en œuvre du procédé. L'invention a plus
particulièrement pour objet un dispositif et un procédé de fabrication de
peroxyde d'hydrogène directement à partir d'oxygène et d'hydrogène avec
10 un catalyseur mis en suspension dans une phase aqueuse.

Il est connu, des demandes de brevet WO 96/05138 et
WO 92/04277, de faire réagir l'hydrogène et l'oxygène dans un réacteur
tubulaire (pipeline reactor) dans lequel circule à grande vitesse un milieu
réactionnel aqueux comprenant un catalyseur en suspension. L'hydrogène
15 et l'oxygène sont ainsi dispersés dans le milieu réactionnel dans des
proportions dépassant la limite d'inflammabilité de l'hydrogène, c'est-à-
dire pour un rapport de concentrations molaires hydrogène sur oxygène
supérieur à 0,0416 (Encyclopédie des Gaz – Air Liquide, page 909). La
sécurité d'un tel procédé n'est assurée que si l'hydrogène et l'oxygène
20 demeurent sous forme de petites bulles. Par ailleurs, pour obtenir une
conversion raisonnable des réactifs gazeux la longueur du réacteur
tubulaire doit être importante et doit comporter un nombre élevé de
coudes. Dans ces conditions, il est difficile de garantir l'absence de
formation de poche de gaz. De plus, un arrêt de la circulation du milieu
25 réactionnel aqueux peut provoquer l'apparition d'une phase gazeuse
continue explosive.

Il est connu, de la demande de brevet européen EP 579 109, de
faire réagir l'hydrogène et l'oxygène dans un réacteur à lit fixe arrosé
("trickle bed") rempli de particules solides catalytiques au travers duquel
30 on fait ruisseler à co-courant, le milieu réactionnel aqueux et la phase
gazeuse contenant l'hydrogène et l'oxygène. La sécurité d'un tel procédé
est également très difficile à assurer en raison des risques d'assèchement
d'une partie du lit fixe arrosé et de la difficulté à évacuer les quantités
importantes de chaleur générées par la réaction.

Par ailleurs, les brevets US 4009252, US 4279883, US 4681751 et US 4772458 divulguent un procédé de fabrication directe de peroxyde d'hydrogène selon lequel on fait réagir dans un réacteur agité l'hydrogène et l'oxygène en présence d'un catalyseur mis en suspension dans un milieu réactionnel aqueux. L'utilisation d'un réacteur agité présente toutefois l'inconvénient de conduire soit à un faible taux de conversion soit à une productivité insuffisante.

On constate de la littérature en général que pour opérer en toute sécurité, la productivité doit être sacrifiée et qu'inversement l'augmentation de la productivité en peroxyde d'hydrogène se fait au dépens de la sécurité.

La présente invention vise donc à fournir un procédé comprenant une étape réactionnelle mettant en jeu plusieurs composants gazeux en présence d'un solide mis en suspension dans une phase liquide et en particulier un procédé de fabrication directe de peroxyde d'hydrogène en toute sécurité et avec une productivité optimale en peroxyde d'hydrogène, ainsi qu'un dispositif permettant sa mise en œuvre.

Le dispositif selon l'invention comporte un réacteur agité vertical de forme cylindrique, muni de moyens d'injection de réactifs gazeux au fond, de moyens de sortie en haut pour évacuer les réactifs gazeux et de plusieurs turbines centrifuges disposées, de préférence régulièrement, le long d'un arbre d'agitation unique vertical. L'arbre vertical est entraîné en général par un groupe moto-réducteur qui, le plus souvent, est situé soit en haut soit en dessous du réacteur. Selon sa longueur, l'arbre peut être supporté par un ou plusieurs paliers.

Le réacteur peut également être équipé de contre-pales et/ou d'échangeur thermique.

Le réacteur parfaitement agité est constitué d'une seule capacité sans cloison fixe horizontale. La hauteur du réacteur est en général comprise entre 1,5 et 10 fois le diamètre et de préférence comprise entre 2 et 4 fois le diamètre. Le réacteur est également muni d'un fond et d'un couvercle pouvant être plat ou semi-sphérique.

La figure 1 est un schéma simplifié d'un dispositif particulier de l'invention.

Le dispositif comprend un réacteur agité vertical (V) muni de plusieurs turbines centrifuges (a) disposées le long d'un arbre d'agitation entraîné par un moteur (M). Le réacteur est également équipé de contre-pales (c) et d'un échangeur thermique (R). Des moyens d'injection (1,2) de réactifs gazeux sont prévus au fond du réacteur et une sortie (3) située en haut du réacteur sert à évacuer les réactifs gazeux.

Selon l'invention, tout type de turbine centrifuge capable d'aspirer au niveau de l'axe central du réacteur un mélange de liquide, de bulles gazeuses et de solide en suspension, et de projeter ce mélange radialement selon un plan horizontal afin d'assurer une circulation de mélange liquide, bulles de gaz et solide suivant la figure 1, peut convenir.

Les turbines radiales flasquées avec une ou deux ouvertures centrales sont préférées. Les turbines flasquées analogues à celles utilisées pour les pompes à eau centrifuges avec l'orifice de pompage dirigé vers le bas conviennent tout particulièrement.

Les turbines peuvent être équipées de plusieurs aubes disposées radialement ou inclinées ou en spirales. Le nombre d'aubes est de préférence compris entre 3 et 24.

Le nombre de turbines dépend du rapport de la hauteur du réacteur sur le diamètre du réacteur et est en général compris entre 2 et 20, de préférence compris entre 3 et 8.

La distance entre deux turbines est de préférence comprise entre 0,5 et 1,5 fois le diamètre extérieur de la turbine ; celui-ci est de préférence compris entre 0,2 et 0,5 fois le diamètre du réacteur.

L'épaisseur des turbines est de préférence comprise entre 0,07 et 0,25 fois le diamètre de la turbine. Par épaisseur, on entend la distance entre les deux flasques de la turbine.

Le dispositif selon l'invention peut également comprendre un filtre installé à l'intérieur ou à l'extérieur du réacteur.

En mode de fonctionnement, la partie inférieure du réacteur est occupée par une phase liquide comprenant des catalyseurs solides en suspension et une multitude de petites bulles de réactifs gazeux, tandis que la partie supérieure est occupée par une phase gazeuse continue. Le

volume occupé par la phase gazeuse continue représente entre 10 à 30 % du volume total du réacteur et de préférence 20 à 25 %.

Les turbines sont disposées le long de l'arbre d'agitation de manière à ce qu'elles soient immergées, et de préférence complètement
5 immergées, dans la phase liquide lorsque l'agitation est à l'arrêt.

La vitesse de rotation de la turbine est choisie de manière à obtenir à la fois le maximum de bulles de gaz possible par unité de volume de phase liquide et un diamètre minimal de bulles.

Pour éviter que l'ensemble de la phase liquide se mette en rotation,
10 le réacteur est équipé de contre-pales, constituées de préférence par plusieurs plaques rectangulaires verticales, disposées autour des turbines. Les contre-pales sont en général situées entre la paroi cylindrique du réacteur et les turbines.

La hauteur de ces plaques métalliques est en général voisine de
15 celle de la partie cylindrique du réacteur. La largeur est en général comprise entre 0,05 et 0,2 fois le diamètre du réacteur.

Le nombre de contre-pales choisi est déterminé en fonction de leur largeur et est en général compris entre 3 et 24 et de préférence compris entre 4 et 8.

20 Les contre-pales (c) sont de préférence placées verticalement à une distance comprise entre 1 et 10 mm de la paroi (p) du réacteur et orientées dans l'axe des rayons issus du centre du réacteur, comme indiqué sur la figure 2 qui est une coupe transversale du réacteur équipé d'une turbine particulière avec (O) représentant l'orifice d'aspiration de la
25 turbine, (f) le flasque de la turbine et (u) l'aube de la turbine.

On peut remplacer les contre-pales, en tout ou en partie, par un échangeur thermique. L'échangeur est, de préférence, constitué par un faisceau de tubes cylindriques verticaux d'une hauteur voisine ou égale à celle de la partie cylindrique du réacteur.

30 Ces tubes (t) sont en général disposés verticalement autour des turbines suivant la figure 2.

Le nombre et le diamètre de ces tubes sont déterminés afin de maintenir la température de la phase liquide dans les limites souhaitées. Le nombre de tubes est souvent compris entre 8 et 64.

Bien que le dispositif selon l'invention peut être utilisé pour la mise en œuvre d'une réaction à pression atmosphérique, on préfère le plus souvent opérer sous pression. Des pressions élevées de l'ordre de 10 à 80 bar sont avantageusement choisies pour accélérer la vitesse de réaction.

5 Le réacteur, les moyens d'agitation et les échangeurs peuvent être constitués en tout matériau usuel de l'industrie chimique, comme par exemple les aciers inox (304 L ou 316 L).

Un revêtement protecteur de polymère comme le PVDF (polyfluorure de vinylidène), le PTFE (polytétrafluoroéthylène), le PFA
10 (copolymère de C_2F_4 et d'éther vinylique perfluoré), ou le FEP (copolymère de C_2F_4 et de C_3F_6) peut être appliqué sur toutes les surfaces internes du réacteur, et surfaces externes des moyens d'agitation et échangeurs. On peut également limiter le revêtement à certains éléments soumis à l'abrasion, comme par exemple les turbines.

15 Le dispositif convient tout particulièrement pour la fabrication directe du peroxyde d'hydrogène avec de l'hydrogène et de l'oxygène injectés sous forme de petites bulles, de diamètre inférieur à 3 mm et de préférence compris entre 0,5 et 2 mm, dans la phase liquide aqueuse avec, de préférence, des débits molaires tels que le rapport débit molaire
20 d'hydrogène sur celui d'oxygène soit supérieur à 0,0416, tandis que la teneur en hydrogène dans la phase gazeuse continue est maintenue en dessous de la limite d'inflammabilité.

Les catalyseurs utilisés en général sont ceux décrits dans le brevet US 4772458. Ce sont des catalyseurs solides à base de palladium et/ou
25 platine, éventuellement supportés sur de la silice, de l'alumine, du carbone ou des silicoaluminates.

Outre les catalyseurs en suspension, la phase aqueuse rendue acide par l'addition d'un acide minéral peut comprendre des stabilisants du peroxyde d'hydrogène et des inhibiteurs de décomposition comme par
30 exemple les halogénures. Le bromure est particulièrement préféré et il est avantageusement utilisé en combinaison avec du brome à l'état libre (Br_2).

Un second objet de l'invention est le procédé comprenant une étape réactionnelle mettant en jeu plusieurs composants gazeux en présence d'un solide mis en suspension dans une phase liquide. Ce

procédé consiste à introduire les composants gazeux (2 ou plus) au fond du réacteur soit séparément soit sous forme de mélange. L'introduction sous forme de mélange est préféré lorsque la composition du mélange gazeux est compatible avec les exigences de la sécurité. Dans ce cas, 5 l'alimentation en réactifs peut se faire par un conduit ménagé dans l'arbre d'agitation puis, par une série de petits orifices percés au centre de la turbine située au fond du réacteur de manière à produire un grand nombre de petites bulles dans le flux liquide éjecté par la turbine.

Lorsque le procédé nécessite l'alimentation des composants 10 gazeux dans les proportions présentant des risques d'inflammation ou d'explosion, les réactifs gazeux sont introduits séparément dans le réacteur soit par injection par des tuyères distinctes situées devant l'orifice d'aspiration de la turbine la plus inférieure, soit par des tubes frittés distincts situés immédiatement en dessous de la turbine la plus inférieure.

15 On peut opérer aussi bien en continu qu'en semi-continu avec le dispositif de la présente invention.

En mode semi-continu, les réactifs gazeux sont introduits en continu pendant un temps déterminé dans la partie inférieure du réacteur, occupée par une phase liquide comprenant le solide catalytique en 20 suspension.

L'excès de réactifs gazeux parvenant dans la phase gazeuse continue du réacteur est généralement évacué en continu de façon à maintenir la pression régnant à l'intérieur du réacteur constante. A la fin du temps déterminé, le réacteur est déchargé pour récupérer les produits 25 de réaction.

Lorsqu'on opère en continu, on introduit en continu dans le réacteur, initialement chargé du solide catalytique en suspension dans la solution réactionnelle constituant la phase liquide, les réactifs gazeux ainsi que la solution réactionnelle. L'excès de réactifs gazeux est évacué en 30 continu et les produits de réaction sont soutirés en continu par prélèvement continu de la phase liquide par l'intermédiaire d'un ou de plusieurs filtre(s) de façon à maintenir les solides catalytiques en suspension à l'intérieur du réacteur.

Le ou les filtres peuvent être du type bougie filtrante en métal fritté ou en céramique placés, de préférence, verticalement dans le réacteur à côté des tubes de refroidissement verticaux ou contre-pales.

Les filtres peuvent aussi être placés à l'extérieur du réacteur et
5 dans ce cas, sont de préférence constitués d'un tube creux poreux, en métal ou en céramique, à l'intérieur duquel circule en circuit fermé la phase liquide du réacteur comprenant le catalyseur en suspension. Un dispositif comprenant un filtre à l'extérieur du réacteur est illustré par la figure N° 3. Le tube creux (g) est disposé verticalement et est alimenté à
10 sa base par la phase liquide prélevée au fond du réacteur, la phase liquide recueillie en haut du tube est renvoyée dans la partie supérieure du réacteur. Cette circulation continue peut se faire sous l'action d'une pompe ou bien sous l'action des surpressions locales créées par les turbines d'agitation du réacteur.

15 Suivant un dispositif préféré de l'invention représenté à la figure N° 3, la phase liquide claire débarrassée du catalyseur est recueillie dans une double enveloppe (h) placée autour du tube creux poreux puis, évacuée par une vanne (6) de régulation de façon à maintenir constant le niveau de phase liquide dans le réacteur. De la solution réactionnelle est
20 pompée en continu dans le réacteur avec un débit déterminé pour maintenir la concentration en produit de réaction soluble dans la phase liquide, à une valeur choisie. Une partie de la solution réactionnelle peut être avantageusement injectée de manière séquentielle dans la double enveloppe (h) par le conduit 7 pour décolmater le filtre. La solution
25 réactionnelle peut également être pulvérisée sous haute pression pour nettoyer en continu la phase gazeuse continue du réacteur.

Les réactifs gazeux sont introduits en continu dans le fond (b) du réacteur par les voies 1 et 2 et ceux non réagis peuvent être recyclés par la voie 4.

30 Dans le cas de la synthèse directe du peroxyde d'hydrogène, un débit choisi d'hydrogène est injecté via (1) dans la phase liquide et en dessous de la turbine inférieure (b). Un débit choisi d'oxygène contenant une faible proportion d'hydrogène est prélevé (4) dans la phase gazeuse continue du réacteur et injecté dans la phase liquide via (2) et en dessous

la turbine inférieure (b). Un débit d'oxygène neuf (5) est injecté dans la phase gazeuse continue du réacteur pour compenser l'oxygène consommé et aussi pour maintenir la phase gazeuse continue en dehors des limites d'inflammabilité. Un régulateur de pression (déverseur) permet d'évacuer
5 de la phase gazeuse continue du réacteur l'excès de réactifs gazeux (3) ainsi que les gaz inertes comme l'azote qui sont éventuellement présents dans l'oxygène neuf.

Le dispositif, selon l'invention, présente l'avantage, en cas d'arrêt accidentel de l'agitation de permettre à toutes les bulles des réactifs
10 gazeux de remonter et d'atteindre directement la phase gazeuse continue sous la seule action des forces de la gravité.

PARTIE EXPERIMENTALE (exemples)

Dispositif pour la synthèse directe d'une solution aqueuse de 15 peroxyde d'hydrogène

Le réacteur d'une capacité de 1 500 cm³ est constitué d'une cuve cylindrique de 200 mm de hauteur et de 98 mm de diamètre.

Le fond et le couvercle sont plats.

20 Un manchon amovible en PTFE de 1,5 mm d'épaisseur est placé dans le bol du réacteur

L'agitation est assurée par un axe vertical en acier inox de 180 mm de long et de 8 mm de diamètre entraîné par un accouplement magnétique placé sur le couvercle du réacteur.

25 Une, deux ou trois turbines flasquées de 45 mm de diamètre extérieur, de 9 mm d'épaisseur (entre les 2 flasques) munies d'un orifice d'aspiration de 12,7 mm de diamètre, orienté vers le bas, et de 8 aubes radiales plates de 9 mm de largeur, de 15 mm de longueur et d'épaisseur 1,5 mm, peuvent être fixées sur l'arbre d'agitation à différentes hauteurs
30 choisies de manière à diviser la phase liquide en volume sensiblement égaux.

La turbine inférieure est placée à 32 mm du fond, la deuxième turbine à 78 mm du fond et la troisième à 125 mm du fond.

Quatre contre-pales de 190 mm de hauteur, de 10 mm de largeur
35 et de 1 mm d'épaisseur sont placées verticalement dans la cuve

perpendiculairement à la paroi intérieure du réacteur et maintenues à 1 mm de cette paroi par deux anneaux centreaux.

Le refroidissement ou le chauffage est assuré par huit tubes verticaux de 6,35 mm de diamètre et de 150 mm de longueur disposés en 5 couronne à 35 mm de l'axe de la cuve.

Ce serpentin est parcouru par un courant d'eau à température constante.

L'injection de l'hydrogène et de l'oxygène dans la phase liquide se fait au moyen de deux tuyaux distincts en inox de 1,58 mm de diamètre conduisant les gaz au centre de la turbine inférieure. L'injection des réactifs gazeux dans le milieu aqueux ainsi que celle de l'oxygène dans la phase gazeuse continue sont régulées à l'aide de débitmètres massiques. Certains essais sont effectués en remplaçant l'oxygène par un mélange oxygène-azote en différentes proportions.

La pression régnant à l'intérieur du réacteur est maintenue constante grâce à un déverseur.

L'hydrogène, l'oxygène et éventuellement l'azote constituant le flux gazeux sortant du réacteur sont dosés en ligne par chromatographie en phase gaz.

Préparation du catalyseur

Le catalyseur utilisé contient 0,7 % en poids de palladium métallique et 0,03 % en poids de platine supportés sur une silice microporeuse.

Il est préparé par imprégnation de la silice (Aldrich réf. 28,851-9) de caractéristiques suivantes :

- Taille moyenne des particules = 5 à 15 μm
- Surface BET = 500 m^2/g
- Volume des pores = 0,75 cm^3/g
- Diamètre moyen des pores = 60 Å,

avec une solution aqueuse contenant PdCl_2 et H_2PtCl_6 , suivi d'un séchage et enfin d'un traitement thermique sous balayage d'hydrogène à 300°C pendant 3 heures.

Le catalyseur est ensuite mis en suspension (10 g/l) dans une solution, contenant 60 mg de NaBr, 5 mg de Br_2 et 12 g de H_3PO_4 ,

chauffée à 40°C pendant 5 heures, puis est filtré, lavé à l'eau déminéralisée et séché.

5 Milieu réactionnel aqueux

On prépare une solution aqueuse par ajout de 12 g de H_3PO_4 , 58 mg de NaBr et 5 mg de Br_2 dans 1 000 cm^3 d'eau déminéralisée.

10 Mode opératoire général

On introduit dans l'autoclave le volume choisi de milieu réactionnel aqueux puis on ajoute la quantité déterminée de catalyseur. L'autoclave est pressurisé par injection d'un débit choisi d'oxygène dans la phase gazeuse continue. La pression reste constante grâce au régulateur de
15 pression. Le milieu liquide est porté à la température choisie par circulation d'eau thermostaté dans le faisceau de tubes de refroidissement.

L'agitation est réglée à 1 900 t/min et les débits choisis d'oxygène et d'hydrogène sont injectés au centre de la turbine inférieure.

On mesure le débit et la teneur en hydrogène du mélange gazeux
20 sortant du régulateur de pression.

Après 1 heure de réaction, on coupe l'arrivée d'hydrogène et d'oxygène dans le milieu réactionnel aqueux et on maintient l'injection d'oxygène dans la phase gazeuse continue jusqu'à la disparition totale d'hydrogène dans cette dernière. On coupe alors l'arrivée d'oxygène, puis
25 on décomprime le réacteur et enfin on récupère la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène.

La solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène récupérée est ensuite pesée, puis séparée du catalyseur par filtration sur un filtre Millipore®.

30 La solution résultante est alors dosée par iodométrie permettant ainsi de déterminer la concentration en peroxyde d'hydrogène. La sélectivité de la synthèse est définie comme étant le pourcentage du nombre de moles de peroxyde d'hydrogène formé sur le nombre de moles d'hydrogène consommé.

35 Le taux de conversion est défini comme étant le pourcentage du volume d'hydrogène consommé sur le volume d'hydrogène introduit.

Les conditions opératoires et les résultats obtenus lors des différents essais sont regroupés dans le tableau ci-après.

On opère avec les deux turbines inférieures pour les exemples 2, 3, 7, 8, 9 et 14.

TABLEAU (pour 1 heure de réaction)

| Exemple | Nombre de turbine dans le réacteur | Quantité de catalyseur (g) | Volume de solution aqueuse initiale (cm ³) | Débit H ₂ injecté dans la turbine inférieure (NI/h) | Débit O ₂ injecté dans la turbine inférieure (NI/h) | Débit N ₂ injecté avec O ₂ dans la turbine inférieure (NI/h) | Débit O ₂ injecté dans la phase gazeuse continue (NI/h) | Pression dans le réacteur (bar) | Température dans le réacteur (°C) | Concentration en H ₂ dans la phase gazeuse continue du réacteur (%) | Concentration en H ₂ O ₂ de la solution aqueuse obtenue (%) | Taux de conversion de l'hydrogène (%) | Sélectivité de la réaction par rapport à l'hydrogène (%) |
|---------|------------------------------------|----------------------------|--|--|--|--|--|---------------------------------|-----------------------------------|--|---|---------------------------------------|--|
| 1 | 1 | 6 | 430 | 120 | 240 | 0 | 2 640 | 50 | 40 | 2,5 | 12,5 | 36 | 91 |
| 2 | 2 | 6 | 700 | 120 | 240 | 0 | 2 640 | 50 | 41 | 1,4 | 12,2 | 60 | 90 |
| 3 | 2 | 9 | 700 | 120 | 240 | 0 | 2 640 | 50 | 41 | 1,4 | 12,2 | 60,8 | 89 |
| 4 | 3 | 8,5 | 1 000 | 120 | 240 | 0 | 2 640 | 50 | 40 | 0,95 | 10,6 | 73 | 90 |
| 5 | 3 | 8,5 | 1 000 | 120 | 240 | 0 | 2 640 | 60 | 40 | 0,87 | 10,8 | 76 | 89 |
| 6 | 3 | 8,5 | 1 000 | 120 | 240 | 0 | 2 640 | 60 | 60 | 0,5 | 11,0 | 82 | 84 |
| 7 | 2 | 6 | 700 | 25 | 335 | 0 | 265 | 50 | 39 | 2,1 | 2,3 | 45 | 97 |
| 8 | 2 | 6 | 700 | 80 | 280 | 0 | 1 640 | 50 | 40 | 1,8 | 8,1 | 53 | 96 |
| 9 | 2 | 6 | 700 | 100 | 260 | 0 | 2 140 | 50 | 40 | 1,6 | 10,2 | 57 | 92 |
| 10 | 3 | 8,5 | 1 000 | 120 | 216 | 24 | 2 640 | 50 | 40 | 0,95 | 10,5 | 73 | 89 |
| 11 | 3 | 8,5 | 1 000 | 120 | 240 | 60 | 2 580 | 50 | 40 | 1,13 | 10,0 | 68 | 90 |
| 12 | 3 | 8,5 | 1 000 | 120 | 120 | 480 | 1 980 | 50 | 40 | 1,83 | 6,3 | 55 | 70 |
| 13 | 3 | 8,5 | 1 000 | 100 | 130 | 520 | 1 400 | 50 | 40 | 2,07 | 5,7 | 50,4 | 80 |
| 14 | 2 | 6 | 700 | 140 | 220 | 0 | 3 140 | 50 | 40 | 1,43 | 13,8 | 61 | 87 |
| 15 | 3 | 8,5 | 1 000 | 140 | 220 | 0 | 3 140 | 50 | 40 | 0,82 | 12,2 | 74 | 89 |

Les exemples 1, 2, 3 et 4 montrent que pour des conditions de température, de pression et de rapport H_2/O_2 identiques, l'augmentation du nombre de turbines radiales permet d'augmenter le taux de conversion avec la même efficacité que par la combinaison de plusieurs réacteurs en cascade.

En effet, si l'on désigne par τ_1 le taux de conversion d'un étage (réacteur avec 1 turbine), τ_2 le taux de conversion global du réacteur avec 2 turbines et τ_3 le taux de conversion du réacteur avec 3 turbines, on constate que l'on vérifie bien la règle de calcul de la conversion des réacteurs agités montés en cascade :

$$(1-\tau_2) = (1-\tau_1)(1-\tau_1) \text{ et}$$

$$(1-\tau_3) = (1-\tau_1)(1-\tau_1)(1-\tau_1)$$

Cette relation permet d'extrapoler le nombre de turbines nécessaires pour obtenir le taux de conversion élevé recherché par l'invention.

Les exemples 7, 8 et 9 montrent que, pour un réacteur et des conditions de réaction identiques, le taux de conversion et la teneur en H_2O_2 de la solution après 1 heure de réaction augmente fortement avec la concentration en hydrogène du mélange gazeux introduit dans la phase liquide.

Les exemples 5 et 6 montrent qu'il est possible d'obtenir, avec le réacteur selon l'invention, un taux de conversion de 80 % avec seulement 3 turbines avec une productivité dépassant 100 kg de H_2O_2 par heure et par m^3 utile de réacteur avec une sélectivité très élevée.

Les exemples 10 et 11 montrent que le réacteur selon l'invention permet d'obtenir des taux de conversion et des concentrations en H_2O_2 élevés lorsqu'on utilise un mélange oxygène-azote (10 % à 20 %) au lieu d'oxygène pur.

L'utilisation d'air (exemple 12 et 13) donne encore des résultats intéressants.

Les exemples 14 et 15 montrent également avec un autre rapport H_2/O_2 que le passage de 2 turbines à 3 turbines permet d'augmenter le taux de conversion en hydrogène et de diminuer la concentration en H_2 dans la phase gazeuse continue du réacteur.

REVENDICATIONS

1. Dispositif comportant un réacteur agité vertical de forme cylindrique, pourvu de moyens d'injection de réactifs gazeux au fond, de
5 moyens de sortie gazeuse en haut et, éventuellement équipé de contre-pales et/ou d'échangeur thermique caractérisé en ce que le réacteur est muni de plusieurs turbines centrifuges disposées, de préférence régulièrement, le long d'un arbre d'agitation unique vertical.
- 10 2. Dispositif selon la revendication 1 caractérisé en ce que la hauteur du réacteur est comprise entre 1,5 et 10 fois le diamètre et de préférence comprise entre 2 et 4 fois le diamètre.
3. Dispositif selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que les
15 turbines sont radiales.
4. Dispositif selon la revendication 3 caractérisé en ce que les turbines sont flasquées.
- 20 5. Dispositif selon la revendication 4 caractérisé en ce que les turbines ont une ou deux ouvertures centrales.
6. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que le nombre de turbines est compris entre 2 et 20 et
25 de préférence compris entre 3 et 8.
7. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que le diamètre extérieur des turbines est compris entre
30 0,2 et 0,5 fois le diamètre du réacteur.
8. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que l'épaisseur des turbines est comprise entre 0,07 et 0,25 fois le diamètre des turbines.
- 35 9. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que les turbines sont équipées de plusieurs aubes en spirales ou inclinées ou disposées radialement.
10. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en
40 ce que la partie inférieure du réacteur est occupée, en mode de fonctionnement, par une phase liquide comprenant des catalyseurs solides

en suspension et une multitude de petites bulles de réactifs gazeux, et la partie supérieure est occupée par une phase gazeuse continue.

11. Dispositif selon la revendication 10 caractérisé en ce que la
5 phase gazeuse continue représente 10 à 30 % du volume du réacteur et de préférence 20 à 25 %.

12. Dispositif selon la revendication 10 ou 11 caractérisé en ce que les turbines sont immergées et de préférence complètement
10 immergées dans la phase liquide lorsque l'agitation est à l'arrêt.

13. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé en ce que le réacteur est muni d'un ou plusieurs filtre(s).

14. Dispositif selon la revendication 13 caractérisé en ce que le ou
15 les filtre(s) est à l'intérieur ou à l'extérieur du réacteur.

15. Procédé comprenant une étape réactionnelle mettant en jeu plusieurs réactifs gazeux en présence d'un solide mis en suspension dans
20 une phase liquide caractérisé en ce que les réactifs gazeux arrivent au fond du réacteur du dispositif selon l'une des revendications 1 à 14.

16. Procédé de préparation d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à partir d'hydrogène et d'oxygène caractérisé en ce que l'on
25 utilise un dispositif selon l'une des revendications 1 à 14.



1/3

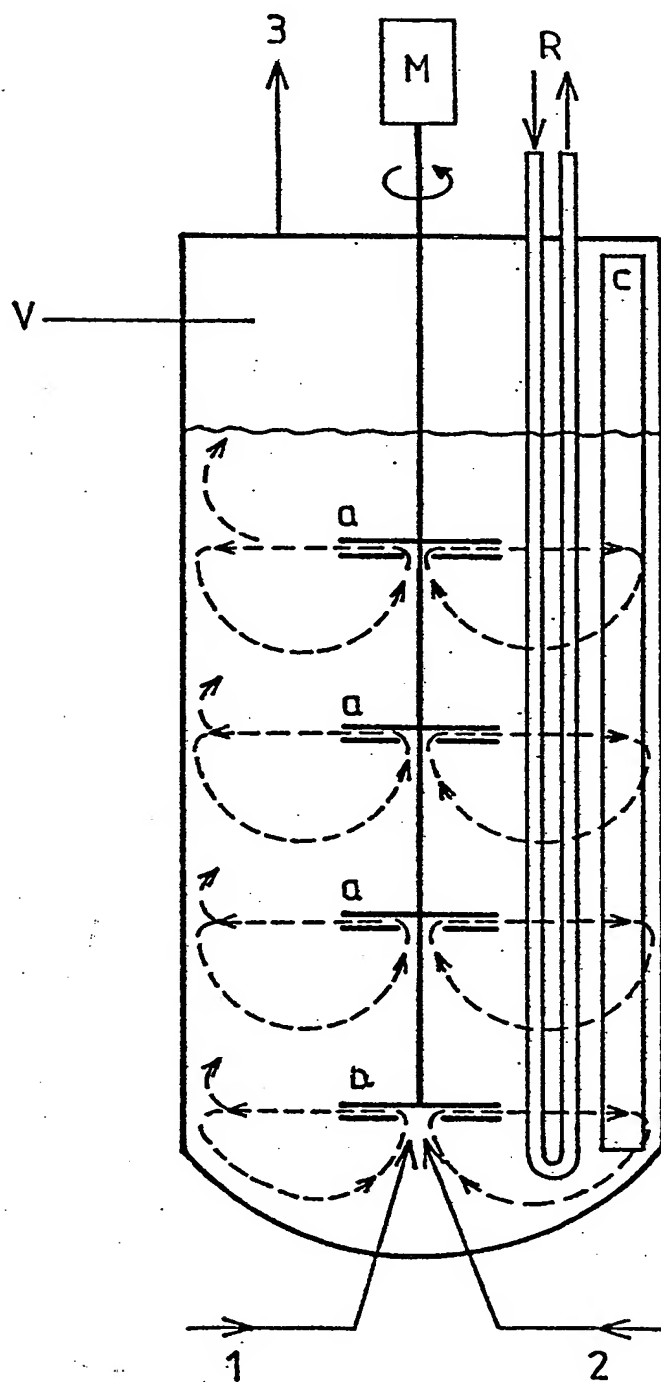
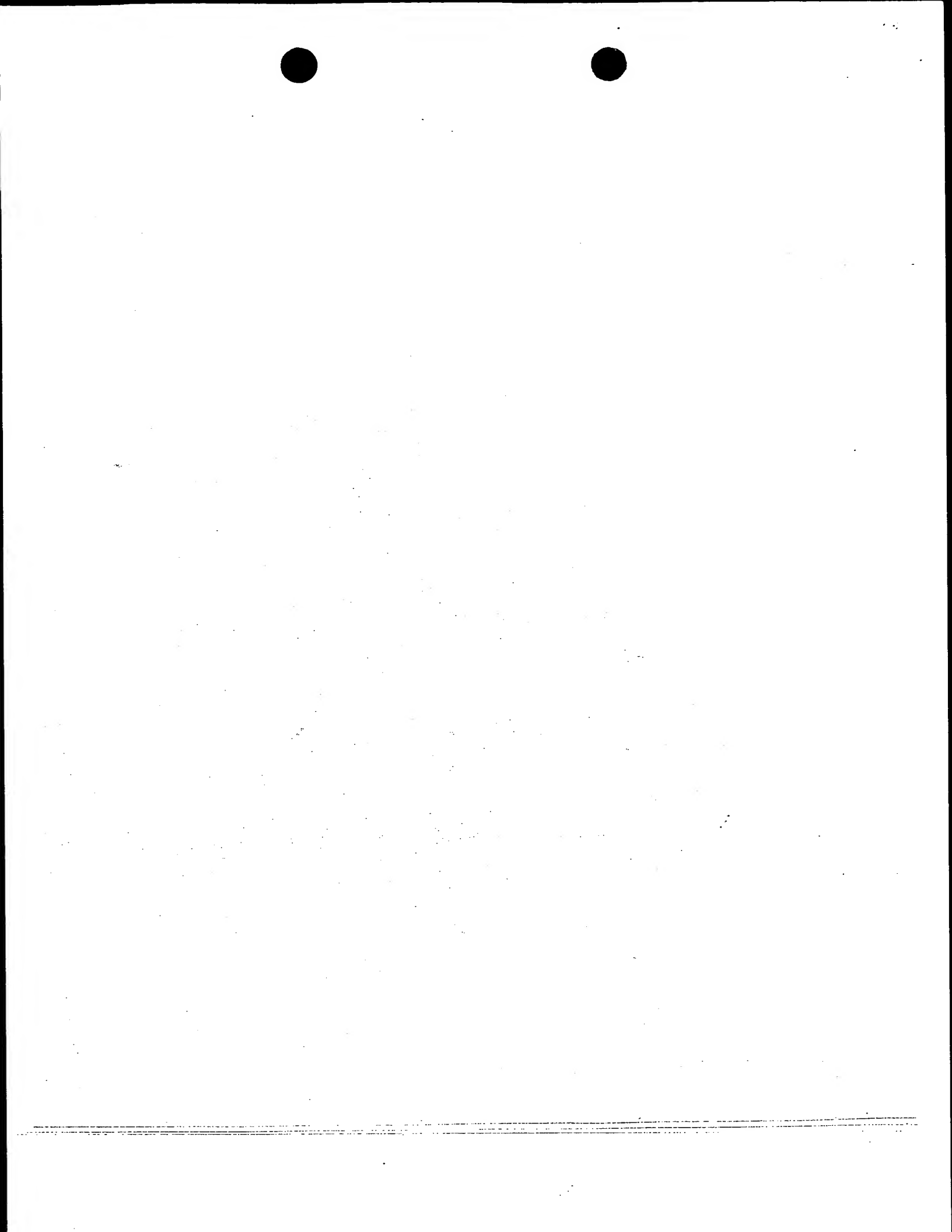


FIG.1



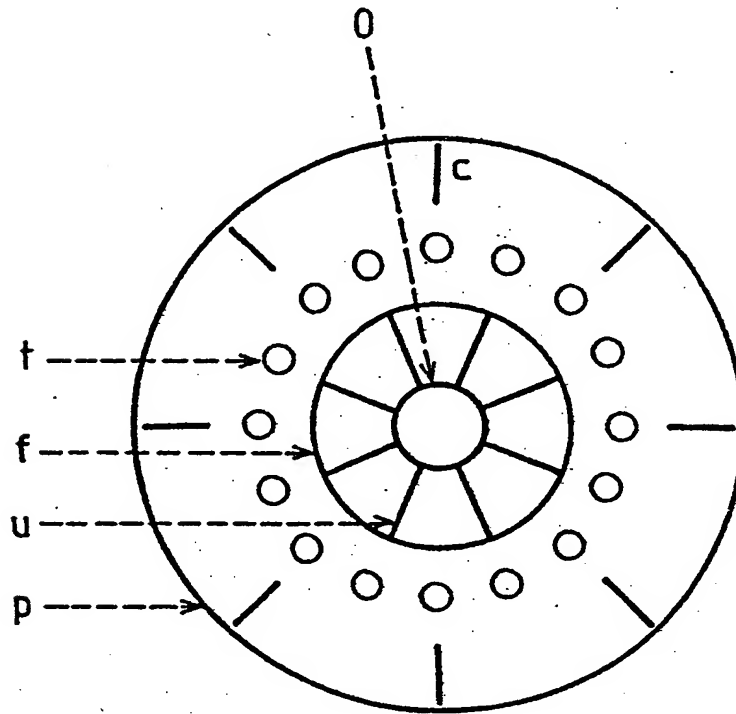


FIG. 2



3/3

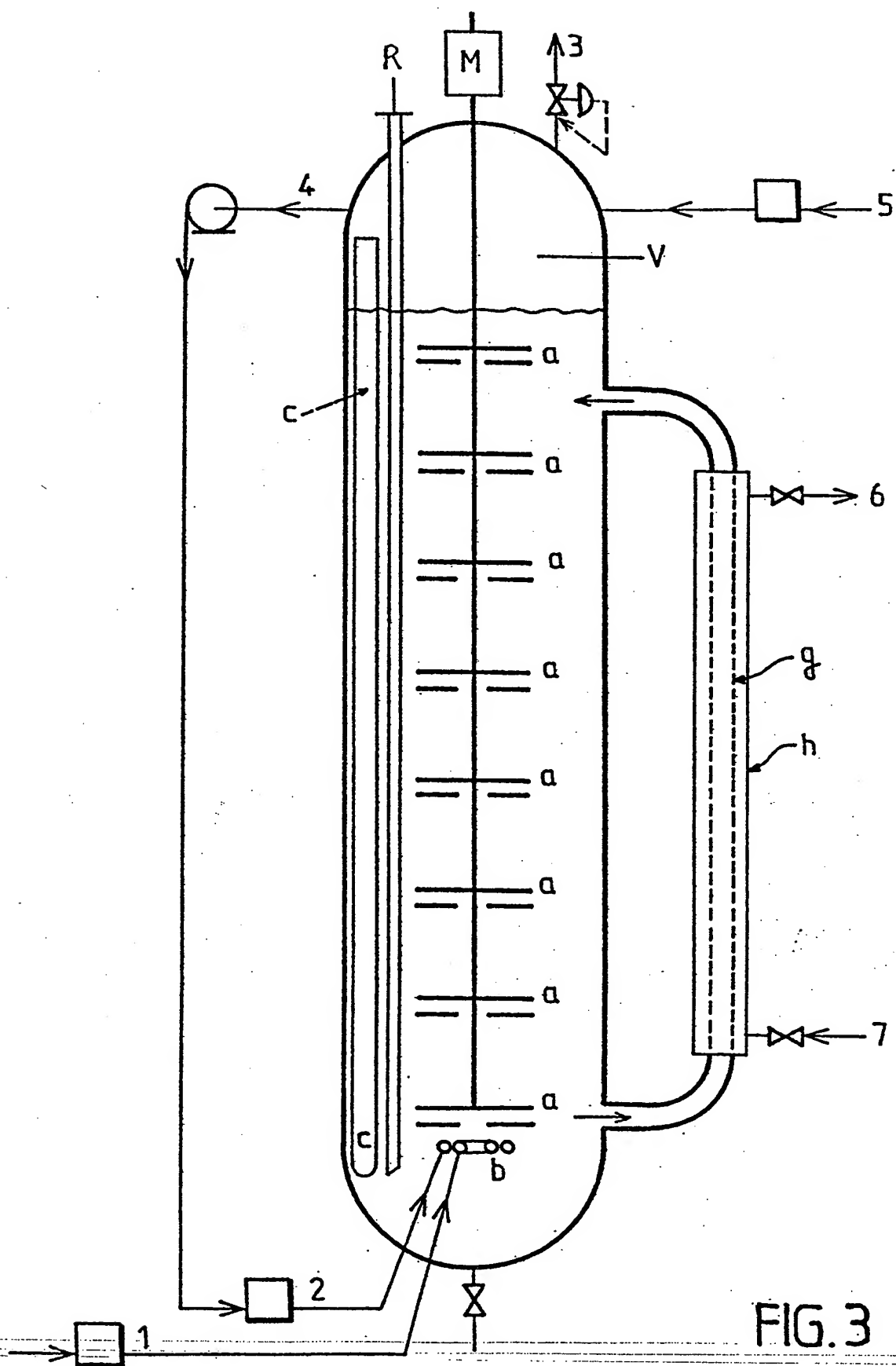


FIG. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/FR 00/01416

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B01J19/18 B01J8/22 B01J8/00 C01B15/029 | | |
|--|---|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B01J C01B | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | FR 2 334 622 A (TOKUYAMA SODA KK) 8 July 1977 (1977-07-08) cited in the application example 1 | 1 |
| A | EP 0 702 033 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 20 March 1996 (1996-03-20) page 3, line 31 -page 4, line 19; figures | 1-3, 6, 7, 9, 12 |
| A | EP 0 633 060 A (BIAZZI SA ;EKATO GMBH (DE)) 11 January 1995 (1995-01-11) column 2, line 34 -column 4, line 18 column 5, paragraph 3; figures | 1, 5, 9-12, 15, 16 |
| A | EP 0 523 842 A (KONISHIROKU PHOTO IND) 20 January 1993 (1993-01-20) page 8, line 5; figures | 1, 10, 15 |
| -/-- | | |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. </div> | | |
| * Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p> </div> </div> | | |
| Date of the actual completion of the international search <div style="text-align: center; font-weight: bold;">14 August 2000</div> | | Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-weight: bold;">22/08/2000</div> |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Van Belleghem, W</div> |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Patent Application No.
PCT/FR 00/01416

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | US 4 438 074 A (WILT MASON S) 20 March 1984 (1984-03-20) column 5; examples 1,2 | 1,6,15 |
| A | EP 0 622 117 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 2 November 1994 (1994-11-02) *abstract* figure 12 | 13,14 |
| A | EP 0 475 062 A (AHLSTROEM OY) 18 March 1992 (1992-03-18) *abstract* figure 1 | 13,14 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/01416

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| FR 2334622 A | 08-07-1977 | JP 1026054 C | 18-12-1980 |
| | | JP 52071000 A | 13-06-1977 |
| | | JP 55018646 B | 20-05-1980 |
| | | DE 2655920 A | 04-08-1977 |
| | | GB 1546129 A | 16-05-1979 |
| | | US 4279883 A | 21-07-1981 |
| EP 0702033 A | 20-03-1996 | DE 69501137 D | 15-01-1998 |
| | | DE 69501137 T | 09-04-1998 |
| | | JP 8134107 A | 28-05-1996 |
| | | US 5587437 A | 24-12-1996 |
| EP 0633060 A | 11-01-1995 | CH 686117 A | 15-01-1996 |
| | | DE 69406726 D | 18-12-1997 |
| | | DE 69406726 T | 04-06-1998 |
| | | JP 2849901 B | 27-01-1999 |
| | | JP 7047262 A | 21-02-1995 |
| | | US 5478535 A | 26-12-1995 |
| EP 0523842 A | 20-01-1993 | JP 5002231 A | 08-01-1993 |
| | | DE 69228092 D | 18-02-1999 |
| | | DE 69228092 T | 24-06-1999 |
| | | US 5334359 A | 02-08-1994 |
| US 4438074 A | 20-03-1984 | US 4587314 A | 06-05-1986 |
| EP 0622117 A | 02-11-1994 | JP 6306107 A | 01-11-1994 |
| | | GB 2277523 A | 02-11-1994 |
| | | US 5444131 A | 22-08-1995 |
| EP 0475062 A | 18-03-1992 | US 5242472 A | 07-09-1993 |
| | | DE 69110584 D | 27-07-1995 |
| | | DE 69110584 T | 25-01-1996 |
| | | DK 475062 T | 14-08-1995 |
| | | ES 2075920 T | 16-10-1995 |
| | | JP 2019002 C | 19-02-1996 |
| | | JP 4250809 A | 07-09-1992 |
| | | JP 7051212 B | 05-06-1995 |
| | | PT 98691 A | 31-08-1993 |



[The body of the document contains several paragraphs of extremely faint, illegible text. The text is too light to be transcribed accurately.]

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar internationale No

PCT/FR 00/01416

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 B01J19/18 B01J8/22 B01J8/00 C01B15/029

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01J C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| A | FR 2 334 622 A (TOKUYAMA SODA KK) 8 juillet 1977 (1977-07-08) cité dans la demande exemple 1 | 1 |
| A | EP 0 702 033 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 20 mars 1996 (1996-03-20) page 3, ligne 31 -page 4, ligne 19; figures | 1-3, 6, 7, 9, 12 |
| A | EP 0 633 060 A (BIAZZI SA ;EKATO GMBH (DE)) 11 janvier 1995 (1995-01-11) colonne 2, ligne 34 -colonne 4, ligne 18 colonne 5, alinéa 3; figures -/- | 1, 5, 9-12, 15, 16 |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 août 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/08/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Belleghem, W

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar internationale No
PCT/FR 00/01416

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| A | EP 0 523 842 A (KONISHIROKU PHOTO IND) 20 janvier 1993 (1993-01-20) page 8, ligne 5; figures | 1,10,15 |
| A | US 4 438 074 A (WILT MASON S) 20 mars 1984 (1984-03-20) colonne 5; exemples 1,2 | 1,6,15 |
| A | EP 0 622 117 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 2 novembre 1994 (1994-11-02) *abstract* figure 12 | 13,14 |
| A | EP 0 475 062 A (AHLSTROEM OY) 18 mars 1992 (1992-03-18) *abstract* figure 1 | 13,14 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 00/01416

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| FR 2334622 A | 08-07-1977 | JP 1026054 C | 18-12-1980 |
| | | JP 52071000 A | 13-06-1977 |
| | | JP 55018646 B | 20-05-1980 |
| | | DE 2655920 A | 04-08-1977 |
| | | GB 1546129 A | 16-05-1979 |
| | | US 4279883 A | 21-07-1981 |
| EP 0702033 A | 20-03-1996 | DE 69501137 D | 15-01-1998 |
| | | DE 69501137 T | 09-04-1998 |
| | | JP 8134107 A | 28-05-1996 |
| | | US 5587437 A | 24-12-1996 |
| EP 0633060 A | 11-01-1995 | CH 686117 A | 15-01-1996 |
| | | DE 69406726 D | 18-12-1997 |
| | | DE 69406726 T | 04-06-1998 |
| | | JP 2849901 B | 27-01-1999 |
| | | JP 7047262 A | 21-02-1995 |
| | | US 5478535 A | 26-12-1995 |
| EP 0523842 A | 20-01-1993 | JP 5002231 A | 08-01-1993 |
| | | DE 69228092 D | 18-02-1999 |
| | | DE 69228092 T | 24-06-1999 |
| | | US 5334359 A | 02-08-1994 |
| US 4438074 A | 20-03-1984 | US 4587314 A | 06-05-1986 |
| EP 0622117 A | 02-11-1994 | JP 6306107 A | 01-11-1994 |
| | | GB 2277523 A | 02-11-1994 |
| | | US 5444131 A | 22-08-1995 |
| EP 0475062 A | 18-03-1992 | US 5242472 A | 07-09-1993 |
| | | DE 69110584 D | 27-07-1995 |
| | | DE 69110584 T | 25-01-1996 |
| | | DK 475062 T | 14-08-1995 |
| | | ES 2075920 T | 16-10-1995 |
| | | JP 2019002 C | 19-02-1996 |
| | | JP 4250809 A | 07-09-1992 |
| | | JP 7051212 B | 05-06-1995 |
| | | PT 98691 A | 31-08-1993 |

